



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|---|
| <p>(51) 国際特許分類 4 C07C 11/02, 5/25, B01J 29/18</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO 90/03354</p> <p>(43) 国際公開日 1990年4月5日 (05.04.90)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP89/00973</p> <p>(22) 国際出願日 1989年9月26日 (26. 09. 89)</p> <p>(30) 優先権データ 特願昭 63-242168 1988年9月27日 (27. 09. 88) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱モンサント化成株式会社 (MITSUBISHI MONSANTO CHEMICAL COMPANY) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 秋山直樹 (AKIYAMA, Naoki) [JP/JP] 森 優晴 (MORI, Masaharu) [JP/JP] 〒510 三重県四日市市東邦町1番地 三菱モンサント化成株式会社 四日市研究所内 Mie, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岡部正夫, 外 (OKABE, Masao et al.) 〒100 東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル602号室 Tokyo, (JP)</p> | | <p>(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING INTERNAL OLEFIN</p> <p>(54) 発明の名称 内部オレフィンの製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An internal olefin is produced by using a 1-olefin containing 6 to 34 carbon atoms as the starting material, and conducting the isomerization thereof at 130 to 270°C in the presence of mordenite type zeolite. If necessary, an unreacted 1-olefin is separated and recovered from the produced internal olefins to reuse it as the starting material.</p> | | |

(57) 要約

内部オレフィンを製造するにあたり、炭素数 6 ～ 3 4 の 1 - オレフィンを原料とし、モルディナイト系ゼオライトの存在下、130° ないし 270℃ の温度範囲内で異性化反応を行う。必要に応じ、未反応 1 - オレフィンを生成内部オレフィンから分離回収し、原料として再使用する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CM カメルーン
DE 西ドイツ
DK デンマーク

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
HU ハンガリー
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ

MG マダガスカル
ML マリ
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
US 米国

明 細 書

内部オレフィンの製造方法

技術分野

本発明は、1-オレフィンを原料とし、これを異性化して内部
5 オレフィン（二重結合の位置が分子鎖の内側にあるオレフィンを
いう。）を製造する方法に関する。さらに、詳しくは、1-オレ
フィンを原料とし製紙用サイズ剤として有用なアルケニルコハク
酸無水物の製造原料となる内部オレフィンを、工業的有利に製造
する方法に関するものである。

10 背景技術

1-オレフィンを原料とし、二重結合の位置が分子鎖の内部に
あるいわゆる内部オレフィンに異性化するにあたって、反応系に
存在させる触媒として、酸、塩基類（金属）、具体的には、硫酸、
15 燐酸のような無機酸、アルコール、ナトリウム、カリウム等が
知られている。（有機合成化学、874、30（1972））

しかしながら、無機酸を用いると1-オレフィンそのものの重
合物が多量に副生し、異性化するための反応の制御が困難である。
また、金属触媒、もしくは、金属をアルミナ、シリカゲル、活性
炭のような表面積の大きい担体上に分散させた触媒（例えば、ジ
20 ャーナール オブ アメリカン ケミカルソサイアティ、82、
387（1960））等は、触媒活性は高いものの、空気と接触
すると発火したり、湿分を吸収して不活性化を招くことがあるな
ど取扱い上甚だ不都合である。

特開昭62-39582号には、シリカ・アルミナ・鉄系、シリカ・チ
25 タニア系などの固体酸塩基触媒を異性化触媒として用いることが
記載されている。特開昭63-135596号には、モルデイナイトを異
性化触媒として使用することが記載されている。しかしながら、

前者の場合は 1-オレフィンの自己重合体の生成率が高く、また前者および後者ともに 1-オレフィンの反応性が小さく、結局、全体としての収率を上げることができないという問題がある。

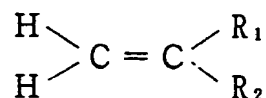
本発明者等は、1-オレフィンを原料とし、これを異性化させて二重結合の位置が分子鎖の内部にあるいわゆる内部オレフィンを製造する際の前記課題を解消すべく種々検討の結果、異性化反応系に存在させる触媒として、モルディナイト系ゼオライトを使用し、かつ、ある特定条件下に反応を行わしめることにより、1-オレフィンの自己重合を制御して収率よく異性化された内部オレフィンを得ることができ、しかも、この方法は触媒安定性にすぐれていることを知り、本発明に到達した。

発明の開示

本発明は、炭素数 6～34 の 1-オレフィンを原料とし、モルディナイト系ゼオライトの存在下、130°ないし 270℃の温度範囲内で異性化反応を行うことを特徴とする、内部オレフィンの製造方法である。

発明の詳細な説明

以下、本発明をさらに詳細に説明するに、本発明で適用される 1-オレフィンは、炭素数 6～34 好ましくは 10～24 の下記一般式で示されるオレフィンの単味品、または、その混合物である。



(式中、 R_1 は水素または炭素数 1～4 のアルキル基、 R_2 は直鎖または分岐鎖を有するアルキル基を示し、 R_1 と R_2 の炭素数の合計が 4～32、好ましくは 8～22 である)

これら 1-オレフィンの具体例としては、例えばつぎのようなものがあげられる。これらは 1 種でも、2 種以上の混合物であってもよい。

直鎖状 1-オレフィン：

5 オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1、アイコセン-1 など

分岐鎖を有する 1-オレフィン：

10 4-メチル-1-オクテン、5-プロピル-1-オクテン、5-エチル-1-ドデセン、7-プロピル-1-デセン、8-エチル-1-デセン、5-エチル-1-ドデセン、6-プロピル-1-トリデセン、11-エチル-1-テトラデセン、10-プロピル-1-アイコセン、16-エチル-1-トリコセン など

15 本発明方法においては、異性化触媒として、モルディナイト系ゼオライトを使用する。このゼオライトは水素形またはその一部もしくは全部が金属形となったものである。金属の種類としては、特に限定されるものではないが、ナトリウム、鉄、マンガン、マグネシウム、ニッケル等が特に良好である。

20 本発明方法によって 1-オレフィンを異性化するには、上記触媒は、通常 1-オレフィンに対し、0.05 重量% 以上好ましくは 0.1 ないし 10 重量% さらに好ましくは 0.3 ないし 10 重量% の範囲内で選択し、反応系に存在させるのがよく、また、反応温度は 130℃ ないし 270℃ の範囲、好ましくは 130℃ ないし
25 250℃ の範囲、さらに好ましくは 150℃ ないし 250℃ の範囲内とするのがよい。

触媒適用量が上記範囲以下の場合は異性化収率が低く、また、

上記範囲より多くても異性化収率は向上せず、経済的に不利である。さらに、前記異性化反応温度が 130°C 以下では、異性化収率が低く、逆に、 270°C 以上では、1-オレフィンの自己重合物の生成が増大し、異性化された内部オレフィンの収率も低下するので好ましくない。

なお、本発明方法によって1-オレフィンを、内部オレフィンに異性化する際の反応圧力は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれでもよいが、加圧下で行う場合は 5 kg/cm^2 、減圧下で行う場合は、 10 mmHg 以上がそれぞれ好ましい。

10 本発明方法により1-オレフィンを異性化して内部オレフィンとするための手順は、原料となる1-オレフィンに前記モルディナイト系ゼオライトを添加して、均一に混合し、反応系を窒素ガス雰囲気下、攪拌しつつ、 130° ないし 270°C の温度範囲で、 $0.5\sim 6$ 時間加熱する。途中で、反応混合物から試料を採り、例
15 えば、オゾンートリフェニルフォスフィン還元クロマトグラフィー法により、生成する内部オレフィンの二重結合分布を確認しつつ、異性化反応を行う。異性化反応終了後、反応系に加えた触媒をフィルターで濾別除去すれば、所望の内部オレフィンが得られる。

20 本発明方法によると、原料1-オレフィンを異性化する際の反応温度条件を選ぶことにより、内部オレフィンの二重結合分布をある程度調節することが可能である。例えば、 130° ないし
 180°C までの温度を選ぶと、二重結合位置が2位または3位にある内部オレフィンを多く生成させることができる。また、 180°C
25 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度を選ぶと、二重結合位置が分子鎖全体に広く分布した内部オレフィンの混合物を製造することができる。

なお、触媒添加量は少ない方が上記2位または3位への選択性

はよくなるが、この場合、条件によっては、未反応 1-オレフィンが比較的多く残留することもある。しかしながら、1-オレフィンと内部オレフィンとの分溜は可能であるから、未反応 1-オレフィンを分離回収して再度出発原料として循環使用することにより、プロセス全体としての収率を上げることができる。

以上のべたように、本発明は、反応系にモルディナイト系ゼオライトを存在させ、特定条件下で、1-オレフィンを内部オレフィンに異性化するもので、つぎのようなすぐれた効果を奏するものであり、その産業上の利用価値は極めて大きい。

10 (1) 内部オレフィンの製造工程中、原料の 1-オレフィンの自己重合体の生成量が少く、異性化された内部オレフィンの収率が高い。

(2) 触媒安定性がよく、例えば、従来使用されていたナトリウム金属触媒の場合にくらべ、発火の危険性や湿分吸収による活性の
15 低下が少く、触媒自体の取扱いが容易である。

(3) 異性化する際の反応温度を選ぶことにより、内部オレフィンの二重結合位置および分布をある程度、自由に変えることができる。

つぎに、本発明を実施例および比較例に基づいて詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定
20 されることはない。

実施例 1

容量 10 ℓ の攪拌機付耐圧密閉容器に、1-ヘキサデセン（三菱化成（株）製、商品名ダイヤレン AO-16）6 kg に、触媒として H-モルディナイト系ゼオライト（東曹（株）製、商品名 TSZ-650XOA）30 gr（1-オレフィンに対して 0.5 重量%）を添加したものを入れ、密閉容器内を窒素ガスで置換した。

撈拌下、加熱して150℃の温度で4時間保持し、異性化反応を行い、ついで温度を室温まで冷却し、1μmの濾紙にて濾過し、触媒を濾別して内部オレフィンを得た。

得られた内部オレフィンについて、二重結合位置の分布をオゾン-トリフェニールフォスフィン還元クロマトグラフィー法によって、また副生した1-オレフィンの自己重合物を高速液体クロマトグラフによって測定した。

結果を第1表に示す。

実施例2

容量1ℓの丸底フラスコに、1-ヘキサデセンと1-オクタデセンとの混合1-オレフィン（三菱化成（株）製、商品名ダイヤレンAO-168）500grに、触媒として、Fe-モルディナイト系ゼオライト（東曹（株）製、商品名TSZ-650XOAの水素を鉄に置換したモルディナイト）5gr（1-オレフィンに対して1.0重量%）を添加したものを入れ、丸底フラスコ内を窒素ガスで置換した。撈拌下、加熱して160℃の温度で5時間保持し、異性化反応を行い、さらに室温まで冷却し、1μmの濾紙にて濾過して、触媒を濾別して、内部オレフィンを得た。

得られた内部オレフィンについて、二重結合位置の分布を¹³C-NMRによって分析し、また、副生した1-オレフィンの自己重合物を実施例1に記載の方法と同様の方法で測定した。

結果を第1表に示す。

実施例3

容量10ℓの撈拌機付耐圧密閉容器に、1-エイコセン（三菱化成（株）製、商品名ダイヤレンAO-20）6kgに、実施例1の場合と同様の触媒30gr（1-オレフィンに対して、0.5重量%）を添加したものを入れ、密閉容器内を窒素ガスで置換した。

攪拌下、加熱して 200℃の温度で4時間保持し、異性化反応を行い、実施例1におけると同様に処理して、内部オレフィンを得た。

得られた内部オレフィンおよび1-オレフィンの自己重合物について、実施例1におけると同様の測定を行った。

結果を第1表に示す。

実施例 4

実施例1に記載の例において、同例における触媒量を3gr(1-オレフィンに対して0.05重量%)としたほかは、同例におけると同様の条件で異性化反応を行い、同例におけると同様に処理して内部オレフィンを得た。

得られた内部オレフィンについて実施例1におけると同様の測定を行った。結果を第1表に示す。

比較例 1

実施例1に記載の例において、同例における反応温度を90℃としたほかは同例におけると同様の条件で異性化反応を行い、同例におけると同様に処理して内部オレフィンを得た。

得られた内部オレフィンについて、実施例1におけると同様の測定を行った。結果を第1表に示す。

比較例 2

実施例1に記載の例において、同例における反応温度を290℃としたほかは、同例におけると同様の条件で異性化反応を行い、同様に処理して内部オレフィンを得た。

得られた内部オレフィンについて、実施例1におけると同様の測定を行った。結果を第1表に示す。

比較例 3

実施例1に記載の例において、同例における触媒の代りに、シ

リカ／チタニア＝１０／１を１－オレフィンに対して０．５重量％
用い、反応時間を９時間としたほかは、同例におけると同様の条
件で異性化反応を行い、同様に処理して内部オレフィンを得た。

得られた内部オレフィンについて、実施例１におけると同様の
測定を行った。結果を第１表に示す。

比較例 ４

実施例２に記載の例において、同例における触媒の代りに、シ
リカ／チタニア＝１０／１を１－オレフィンに対して１．０重量％
用い、反応温度を１７０℃、反応時間を９時間としたほかは、同
例におけると同様の条件で異性化反応を行い、同様に処理して内
部オレフィンを得た。

得られた内部オレフィンについて、実施例２におけると同様の
測定を行った。結果を第１表に示す。

比較例 ５

実施例１に記載の例において、同例における触媒の代りに、シ
リカ／アルミナ／鉄＝１／０．３／０．１を１－オレフィンに対して
１．０重量％用い、反応時間を７時間としたほかは、同例におけ
ると同様の条件で異性化反応を行い、同様に処理して内部オレフ
インを得た。

得られた内部オレフィンについて、実施例１におけると同様の
測定を行った。結果を第１表に示す。

比較例 ６

実施例２に記載の例において、同例における触媒の代りに、シ
リカ／アルミナ／鉄＝１／０．３／０．１を１－オレフィンに対
して１．０重量％用い、反応温度を１８０℃、反応時間を７時間
としたほかは、同例におけると同様の条件で異性化反応を行い、同
様に処理して内部オレフィンを得た。

得られた内部オレフィンについて、実施例 2 におけると同様の測定を行った。結果を第 1 表に示す。

比較例 7

実施例 2 に記載の例において、同例における触媒の代りに、98
5 %硫酸 25 gr (1-オレフィンに対して 5.0 重量%) を用い、反応温度を 200℃としたほかは、同例におけると同様の条件で異性化反応を行い、同様に処理して内部オレフィンを得た。

得られた内部オレフィンについて、実施例 2 におけると同様の測定を行った。結果を第 1 表に示す。

10 比較例 8

実施例 2 に記載の例において、同例における触媒の代りに、水酸化カリウム 25 gr (1-オレフィンに対して 5.0 重量%) を用い、反応温度を 200℃としたほかは、同例におけると同様の条件で異性化反応を行い、同様に処理して、内部オレフィンを得た。

15 得られた内部オレフィンについて、実施例 2 におけると同様の測定を行った。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

| | 1-オレフィン 炭素数 | 触 媒 | 触媒使用量 (対1-オレフィン 重量%) | 反 応 温 度 (℃) | 反 應 体 量 | | 反 應 生 成 物 | | | | |
|-------|----------------|-------|----------------------------|-------------------|----------------------|-----------|-------------|----|----|----|-----|
| | | | | | 重 合 率 (重量%) | 生成したオレフィン | 組成 *1 (モル%) | | | | |
| | | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5以上 |
| 実 施 例 | 1 | 16 | H-モルダイト系 ゼオライト | 150 | 0.5 | 1.5 | 4 | 62 | 20 | 7 | 7 |
| | 2 | 16~18 | Fe-モルダイト系 ゼオライト | 160 | 1.0 | 2.0 | 5 | 59 | 21 | 8 | 7 |
| | 3 | 20 | H-モルダイト系 ゼオライト | 200 | 0.5 | 1.6 | 2 | 30 | 28 | 24 | 16 |
| | 4 | 16 | H-モルダイト系 ゼオライト | 160 | 0.05 | 0.4 | 77 | 20 | 3 | 0 | 0 |
| 比 較 例 | 1 | 16 | H-モルダイト系 ゼオライト | 90 | 0.5 | 0.6 | 65 | 30 | 5 | 0 | 0 |
| | 2 | 16 | H-モルダイト系 ゼオライト | 290 | 0.5 | 5.3 | 2 | 28 | 27 | 20 | 23 |
| | 3 | 16 | シリカ/チタニウム = 10/1 | 150 | 0.5 | 6.5 | 10 | 42 | 28 | 14 | 6 |
| | 4 | 16~18 | シリカ/チタニウム = 10/1 | 170 | 1.0 | 8.0 | 15 | 43 | 21 | 15 | 6 |
| | 5 | 16 | シリカ/アルミナ/鉄 = 1/0.3/0.1 | 150 | 1.0 | 7.5 | 8 | 39 | 28 | 14 | 11 |
| | 6 | 16~18 | シリカ/アルミナ/鉄 = 1/0.3/0.1 | 180 | 1.0 | 9.6 | 12 | 38 | 25 | 9 | 16 |
| | 7 | 16~18 | 98%硫酸 | 200 | 5.0 | 18.0 | 24 | 20 | 18 | 17 | 21 |
| | 8 | 16~18 | 水酸化カルウム | 200 | 5.0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[註] *1 数字は、オレフィンにおける二重結合の位置を示す。

請求の範囲

1. 炭素数 6 ～ 3 4 の 1 - オレフィンを原料とし、モルディナイト系ゼオライトの存在下、1 3 0 ° ないし 2 7 0 ° C の温度範囲内で異性化反応を行うことを特徴とする、内部オレフィンの製造方法。
5
2. 1 3 0 ° ないし 2 5 0 ° C の温度範囲内で異性化反応を行う請求項 1 記載の方法。
3. 1 5 0 ° ないし 2 5 0 ° C の温度範囲内で異性化反応を行う請求項 1 記載の方法。
- 10 4. 1 3 0 ° ないし 1 8 0 ° C の温度範囲内で異性化反応を行う請求項 1 記載の方法。
5. 1 - オレフィンに対し、0. 1 ないし 1 0 重量 % の量のモルディナイト系ゼオライトを存在させる請求項 1 記載の方法。
6. 未反応 1 - オレフィンを分離回収し、原料として再使用する
15 請求項 1 記載の方法。
7. 1 - オレフィンに対し、0. 0 5 ないし 0. 1 重量 % の量のモルディナイト系ゼオライトを存在させる請求項 6 記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP89/00973

| | | |
|---|--|-------------------------------------|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) * | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC | | |
| Int. Cl ⁴ | C07C11/02, 5/25, B01J29/18 | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum Documentation Searched : | | |
| Classification System | Classification Symbols | |
| IPC | C07C11/02, 11/107, 5/25, B01J29/18 - 29/26 | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched * | | |
| | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT * | | |
| Category * | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
| X | US, A, 4,749,819 (Shell Oil Company) 7 June 1988 (07. 06. 88) Column 10, Table 3 | 1 - 7 |
| X | US, A, 3,751,502 (Universal Oil Products Company) 7 August 1973 (07. 08. 73) Column 5, lines 11 to 29, column 14, lines 13 to 14, 33 to 39 | 1 - 7 |
| X | US, A, 3,467,728 (Universal Oil Products Company) 16 September 1969 (16. 09. 69) Columns 5, 6 | 1 - 7 |
| X | JP, A, 63-135596 (Mitsubishi Monsanto Chemical Co.) 7 June 1988 (07. 06. 88) Page 4, lower right column (Family : none) | 1 - 7 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Mailing of this International Search Report | |
| December 2, 1989 (02. 12. 89) | December 18, 1989 (18. 12. 89) | |
| International Searching Authority | Signature of Authorized Officer | |
| Japanese Patent Office | | |

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

| | | |
|---|--|-------|
| X | JP, A, 62-39582 (Mitsubishi Monsanto Chemical Co.) 20 February 1987 (20. 02. 87) Page 3, lower right column, page 4, upper left column (Family : none) | 1 - 7 |
|---|--|-------|

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

| | | |
|---|---|------------------------|
| I. 発明の属する分野の分類 | | |
| 国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁴ C 07 C 11 / 02 , 5 / 25 , B 01 J 29 / 18 | | |
| II. 国際調査を行った分野 | | |
| 調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料 | | |
| 分 類 体 系 | 分 類 記 号 | |
| IPC | C 07 C 11 / 02 , 11 / 107 , 5 / 25 , B 01 J 29 / 18 - 29 / 26 | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの | | |
| III. 関連する技術に関する文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー ※ | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 請求の範囲の番号 |
| X | US, A, 4,749,819 (Shell Oil Company) 7. 6月. 1988 (07. 06. 88) 第 10 欄, 第 3 表 | 1 - 7 |
| X | US, A, 3,751,502 (Universal Oil Products Company), 7. 8月. 1973 (07. 08. 73) 第 5 欄, 第 11 - 29 行, 第 14 欄, 第 13 - 14 行, 第 33 行 - 39 行 | 1 - 7 |
| X | US, A, 3,467,728 (Universal Oil Products Company), 16. 9月. 1969 (16. 09. 69) 第 5 欄, 第 6 欄 | 1 - 7 |
| X | JP, A, 63-135596 (三菱モンサント化成株式会社) 7. 6月. 1988 (07. 06. 88) 第 4 頁, 右下欄 (フェミリーなし) | 1 - 7 |
| <p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p> | | |
| IV. 認 証 | | |
| 国際調査を完了した日 02. 12. 89 | 国際調査報告の発送日 18. 12. 89 | |
| 国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP) | 権限のある職員 特許庁審査官 | 4 H 7 5 3 7 一 色 由美子 |

第2ページから続く情報

(出願の続き)

X JP, A, 62-39582 (三菱モンサント化成株式会社)
20. 2月. 1987 (20. 02. 87)
第 3 頁, 右下欄, 第 4 頁, 左上欄 (ファミリーなし)

1 - 7

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第 8 条第 3 項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第 2 文の規定に従って起草されていない。

VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。